

(19)

**KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE****KOREAN PATENT ABSTRACTS**(11)Publication number: **1020010107423 A**(43)Date of publication of application: **07.12.2002**(21)Application number: **1020000028949** (71)Applicant: **CHEIL INDUSTRIES INC.**(22)Date of filing: **29.05.2000** (72)Inventor: **LEE, JE HEUN**(51)Int. Cl **C08L 69/00****(54) FIRE RETARDANT, THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** Provided is a resin composition based on polycarbonate, which has the improved physical property and fire retardancy, and which does not generate stress crack due to bleeding when being molded, without its heat retardancy being not decreased.

**CONSTITUTION:** The resin composition comprises (a) 45-99 parts by weight of thermoplastic polycarbonate resin; (b) 1-50 parts by weight of rubber modified vinyl graft copolymer obtained by graft polymerizing (b1) 5-95 parts by weight of monomer mixture consisting of 50-95 parts by weight of styrene, alpha-methylstyrene, halogen or alkyl substituted styrene or mixture thereof and 5-50 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, C1-C8 methacrylic acid alkyl esters, C1-C8 acrylic acid alkyl esters, maleic anhydride, C1-C4 alkyl or phenyl N-substituted maleimide or mixture thereof, into (b2) 5-95 parts by weight of any one selected from the group consisting of butadiene rubber, acrylic rubber, ethylene/propylene rubber, styrene/butadiene rubber, acrylonitrile/butadiene rubber, isoprene rubber, ethylene-propylene-diene rubber(EPDM), polyorganosiloxane/polyalkyl(meta)acrylate rubber complex, and mixture thereof; (c) 0-50 parts by weight of vinyl copolymer consisting of (c1) 50-95 parts by weight of styrene, alpha-methylstyrene, halogen or alkyl substituted styrene or mixture there, and (c2) 5-50 parts by weight of acrylonitrile, methacrylonitrile, C1-C8 methacrylic acid alkyl esters, C1-C8 acrylic acid methyl esters, maleic anhydride, C1-C4 alkyl or phenyl N-substituted maleimide or mixture thereof; (d) 0.5-30 parts by

weight of phosphoric ester represented by the formular (I) per 100 parts of (A)+(B)+(C); and (e) 0.05-5 parts by weight of fluorinated polyolefinic resin per 100 parts of (A)+(B)+(C).

© KIPO 2003

(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 7  
 C08L 69/00

(11) 공개번호 특2001-0107423  
 (43) 공개일자 2001년12월07일

(21) 출원번호 10-2000-0028949  
 (22) 출원일자 2000년05월29일

(71) 출원인 제일모직주식회사  
 안복현  
 경북 구미시 공단2동 290번지

(72) 발명자 이제흔  
 경기도군포시금정동율곡아파트340동1403호

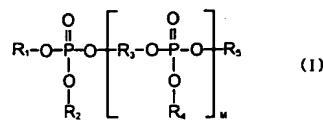
(74) 대리인 최덕규

심사청구 : 없음

(54) 난연성 열가소성 수지조성물

요약

본 발명은 (A) 열가소성 폴리카보네이트 수지 45~99 중량부; (B) 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 할로겐 또는 메틸 치환 스티렌,  $C_1-C_8$  메타크릴산 알킬 에스테르류,  $C_1-C_8$  메타크릴산 에스테르류, 또는 이들의 혼합물( $B_{1a}$ ) 50~95 중량부, 및 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴,  $C_1-C_8$  메타크릴산 알킬에스테르류,  $C_1-C_8$  메타크릴산 에스테르류, 무수말레인산,  $C_1-C_4$  알킬 또는 폐널 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 혼합물( $B_{1b}$ ) 50~5 중량부로 구성된 단량체 혼합물( $B_1$ ) 5~95 중량부를 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 스티렌/부타디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원공중합체(EPDM), 또는 폴리오가노실록산/폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무 복합체 등의 유리전이온도가  $-10^{\circ}\text{C}$  이하인 고무, 또는 이들의 혼합물( $B_2$ )로부터 선택된 중합체 95~5 중량부에 그라프트 중합하여 얻은 그라프트 공중합체 1~50 중량부; (C) 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 링-치환 스티렌,  $C_1-C_8$  메타크릴산 알킬 에스테르류,  $C_1-C_8$  메타크릴산 에스테르류, 또는 이들의 혼합물( $C_1$ ) 50~95 중량부와 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴,  $C_1-C_8$  메타크릴산 알킬 에스테르류,  $C_1-C_8$  메타크릴산 에스테르류, 무수말레인산,  $C_1-C_4$  알킬 또는 폐널 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 혼합물( $C_2$ ) 50~5 중량부를 공중합하여 얻은 비닐계 공중합체 또는 공중합체의 혼합물 0~50 중량부; (D) (A), (B), 및 (C)의 혼합물 100 중량부에 대하여 하기의 일반식(I)으로 대표되는 인산 에스테르 화합물의 혼합물 0.5~30 중량부:



상기식에서,  $R_1, R_2, R_4, R_5$ 는 각각  $C_6-C_{20}$  아릴 또는 알킬치환된  $C_6-C_{20}$  아릴기이고,  $R_3$ 는  $C_5-C_8$ 의 시클로알킬렌기이며,  $M$ 은 0 또는 1 내지 5인 정수이며, 혼합물의 경우 평균  $M$  값은 0.1~5.0임.; 및 (E) (A), (B), 및 (C)의 혼합물 100 중량부에 대하여 불소화 폴리 올레핀 수지 0.05~5 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지조성물에 관한 것이다.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

#### 발명의 분야

본 발명은 전기, 전자 제품의 하우징에 사용할 수 있는 난연성, 내열성, 및 기계적 강도가 우수한 열가소성 수지조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 난연성, 내열성, 유동성 및 기계적 물성이 우수하고, 블리딩 현상이 발생하지 않을 뿐 아니라, 고온, 고속 사출 성형시에도 흑줄 발생이 적어 박육성형에 적합한 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 그라프트 공중합체, 비닐계 공중합체, 인산 에스테르 화합물, 및 불소화 폴리올레핀으로 구성된 열가소성 수지조성물에 관한 것이다.

#### 발명의 배경

폴리카보네이트 수지는 투명성, 기계적 강도 및 내열성이 우수하여 전기, 전자 제품 및 자동차 부품 등의 용도에 많이 사용되고 있다. 그러나 폴리카보네이트 수지는 가공성이 좋지 않은 단점을 갖고 있기 때문에 이를 개선하기 위하여 다른 종류의 수지와 블렌드(blend)하여 사용되고 있다. 예를 들어 폴리카보네이트/스티렌 함유 공중합체의 블렌드는 높은 노치 충격강도를 유지하면서 가공성을 향상시킨 수지 혼합물이다.

또한, 이 폴리카보네이트 수지조성물은 통상 컴퓨터 하우징 또는 기타 사무용 기기와 같이 열을 많이 발산시키는 대형 사출물에 적용되기 때문에, 필수적으로 난연성과 높은 기계적 강도를 유지하여야 한다. 이러한 수지조성물에 난연성을 부여하기 위해 종래에는 할로겐계 난연제와 안티몬 화합물이 사용되었다. 미국특허 제4,983,658호와 제4,883,835호에는 할로겐 함유 화합물을 난연제로 사용한 예가 개시되어 있다. 그러나 할로겐계 난연제를 사용할 경우, 연소시에 발생하는 가스의 인체 유해성 문제 때문에 할로겐계 난연제를 함유하지 않은 수지에 대한 수요가 최근 급격히 확대되고 있다.

할로겐계 난연제를 사용하지 않고 난연성을 부여하기 위한 기술로 현재 가장 보편적인 것은 인산 에스테르계 난연제를 사용하는 것이다. 미국특허 제4,692,488호에는 비할로겐 방향족 폴리카보네이트 수지, 비할로겐 SAN(스티렌-아크릴로니트릴) 공중합체, 비할로겐 인계 화합물, 테트라플루오로에틸렌 중합체 및 소량의 ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체로 이루어진 열가소성 수지조성물이 개시되어 있다. 미국특허 제4,692,488호에서처럼 PC/ABS 블렌드 수지조성물에 난연성을 부여하기 위하여 인계 화합물과 불소화 알칸 중합체를 사용하면, 연소시에 발생하는 불꽃의 적하 현상을 방지할 수 있으나, 이 수지조성물에서는 난연제가 성형중에 성형물의 표면으로 이동(migration)하는 블리딩(bleeding out) 현상으로 인해 표면 크랙(surface crack)이 발생하는 문제점이 있다.

미국특허 제5,030,675호에는 방향족 폴리카보네이트 수지, ABS 공중합체 수지, 폴리알킬렌테레프탈레이트 수지, 단량체형 인산 에스테르, 및 불소화 폴리올레핀으로 구성된 난연성 수지조성물이 개시되어 있다. 그러나 상기의 조성물은 스트레스 크랙 저항성이 다소 향상되지만, 내충격성이 저하되고, 또한 고온에서 가공시 열안정성이 급격히 저하되는 단점이 있다.

인산 에스테르 올리고머도 역시 난연제로 사용되는 것으로 알려져 있으며, 일본특허공보 제59-202,240호에는 이러한 화합물을 제조하는 방법과 이 화합물이 폴리아미드 또는 폴리카보네이트 수지의 난연제로 사용될 수 있음이 개시되어 있다. 그러나 상기의 특허상에는 인산 에스테르 올리고머를 사용하였을 때 스트레스 크랙 저항성이 개선된다는 내용이 나타나 있지 않다.

미국특허 제5,204,394호에는 방향족 폴리카보네이트 수지, 스티렌 함유 공중합체 또는 그라프트 공중합체, 및 방향족 2가 알콜류로부터 유도된 인산 에스테르 올리고머로 구성된 난연성 수지조성물이 개시되어 있다. 이 경우, 수지조성물의 유동성이 저하되고, 난연제의 내ガ수분해성이 저하되기 때문에 박육사출 성형시 흑줄이 발생하는 문제점이 있다.

미국특허 제5,061,745호에는 방향족 폴리카보네이트 수지, ABS 그라프트 공중합체, 비닐계 공중합체, 단량체 인산 에스테르, 및 테트라플루오로에틸렌 중합체로 구성된 난연성 수지조성물이 개시되어 있다. 상기의 조성물은 단량체 인산 에스테르의 휘발로 인하여, 블리딩 현상에 의해 표면 크랙 문제를 야기시킬 수 있으며, 내열도의 저하가 심하다는 단점이 있다.

미국특허 제5,672,645호에는 방향족 폴리카보네이트 수지, 비닐계 공중합체, 그라프트 공중합체, 단량체형 인산 에스테르와 올리고머형 인산 에스테르의 혼합물, 및 불소화 폴리올레핀으로 구성된 PC/ABS 수지조성물이 개시되어 있다. 이 특허상에서는 올리고머형 인산 에스테르로서 레조시놀 또는 히드로퀴논 유도체를 사용하고 있는데, 이들 레조시놀 또는 히드로퀴논 유도 올리고머형 인계 난연제는 단량체 인산 에스테르에 비해 블리딩 현상이 적고, 내열도를 향상시키는 장점이 있으나, 수지조성물의 유동성을 저하시키고 내 가수분해성이 저하되어 고온, 고속 사출 성형시 흑줄을 발생시키는 단점이 있다.

본 발명자들은 종래의 문제점을 해결하기 위하여, 난연성, 내열성, 및 기계적 물성이 우수하고, 유동성이 우수하여 박육 성형시의 작업성이 우수하면서, 난연제가 사출품 표면으로 이동하는 블리딩 현상이 발생하지 않을 뿐 아니라, 고온, 고속 사출 성형시에도 흑줄 발생이 적어 박육성형에 적합한 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 그라프트 공중합체, 비닐계 공중합체, 사이클로알킬렌디올류로부터 유도된 폴리포스페이트, 및 불소화 폴리올레핀으로 구성된 수지조성물을 완성하게 된 것이다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

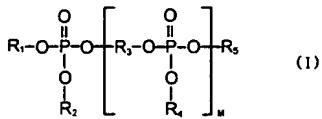
본 발명의 목적은 난연성, 내열성, 및 기계적 물성이 우수한 난연성 열가소성 수지조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 블리딩에 의한 스트레스 크랙이 없으며, 사출 성형시 흑줄 발생이 적어 박육 성형에 적합한 난연성 열가소성 수지조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 상기 및 기타의 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 이하 본 발명의 내용을 하기 위해 상세히 설명하였다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명의 열가소성 수지조성물은 (A) 열가소성 폴리카보네이트 수지 45~99 중량부; (B) 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 할로겐 또는 메틸 치환 스티렌,  $C_1$ ~ $C_8$  메타크릴산 알킬 에스테르류,  $C_1$ ~ $C_8$  메타크릴산 에스테르류, 또는 이들의 혼합물( $B_{1a}$ ) 50~95 중량부, 및 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴,  $C_1$ ~ $C_8$  메타크릴산 알킬에스테르류,  $C_1$ ~ $C_8$  메타크릴산 에스테르류, 무수말레인산,  $C_1$ ~ $C_4$  알킬, 페닐 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 혼합물( $B_{1b}$ ) 50~5 중량부로 구성된 단량체 혼합물( $B_1$ ) 5~95 중량부를 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 스티렌/부타디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원공중합체(EPDM), 폴리오가노실록산/폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무 복합체 등의 유리전이온도가 -10°C 이하인 고무, 또는 이들의 혼합물( $B_2$ )로부터 선택된 중합체 95~5 중량부에 그라프트 중합하여 얻은 그라프트 공중합체 1~50 중량부; (C) 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 링-치환 스티렌,  $C_1$ ~ $C_8$  메타크릴산 알킬 에스테르류,  $C_1$ ~ $C_8$  메타크릴산 에스테르류, 또는 이들의 혼합물( $C_1$ ) 50~95 중량부와 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴,  $C_1$ ~ $C_8$  메타크릴산 알킬 에스테르류,  $C_1$ ~ $C_8$  메타크릴산 에스테르류, 무수말레인산,  $C_1$ ~ $C_4$  알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 혼합물( $C_2$ ) 50~5 중량부를 공중합하여 얻은 비닐계 공중합체 또는 공중합체의 혼합물 0~50 중량부; (D) (A), (B), 및 (C)의 혼합물 100 중량부에 대하여 하기의 일반식(I)으로 대표되는 인산 에스테르 화합물의 혼합물 0.5~30 중량부:

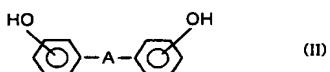


상기식에서,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ 는 각각  $C_6$ ~ $C_{20}$  아릴 또는 알킬치환된  $C_6$ ~ $C_{20}$  아릴기이고,  $\text{R}_3$ 는  $C_5$ ~ $C_8$ 의 시클로알킬렌기이며,  $M$ 은 0 또는 1 내지 5인 정수이며, 혼합물의 경우 평균  $M$  값은 0.1~5.0임.; 및 (E) (A), (B), 및 (C)의 혼합물 100 중량부에 대하여 불소화 폴리올레핀 수지 0.05~5 중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

이하, 본 발명의 열가소성 수지조성물의 각 성분인 (A) 폴리카보네이트 수지, (B) 고무 변성 그라프트 공중합체, (C) 비닐계 공중합체, (D) 일반식 (I)로 대표되는 인산 에스테르 화합물 및 (E) 불소화 폴리올레핀 수지에 대하여 상세히 설명한다.

#### (A) 폴리카보네이트 수지

본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 방향족 폴리카보네이트 수지(A)는 일반적으로 하기 일반식(II)으로 표시되는 디페놀류를 포스겐, 할로겐 포르메이트, 또는 탄산 디에스테르와 반응시킴으로서 제조될 수 있다:



상기식에서, A는 단일 결합으로 연결된  $C_1$ ~ $C_5$ 의 알킬렌,  $C_2$ ~ $C_5$ 의 알킬리텐,  $C_5$ ~ $C_6$ 의 시클로알킬리텐, -S- 또는  $-\text{SO}_2-$ 를 나타냄.

상기 일반식(II)의 디페놀의 구체예로서는 히드로퀴논, 헤조시놀, 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산, 2,2-비스-(3-클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판 등을 들 수 있다. 이들 중, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산 등이 바람직하다. 더욱 바람직하면서 공업적으로 가장 많이 사용되는 방향족 폴리카보네이트는 비스페놀-A라고도 불리는 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판으로부터 제조된다.

본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 적합한 폴리카보네이트로서는 중량평균분자량이 10,000~200,000인 것을 들 수 있으며, 15,000~80,000인 것이 바람직하다.

본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 폴리카보네이트로는 분자쇄의 것이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 중합에 사용되는 디페놀 전량에 대하여 0.05~2몰의 트리- 또는 그 이상의 다관능 화합물, 예를 들면 3가 또는 그 이상의 폐놀기를 가진 화합물을 첨가하여 제조할 수 있다.

본 발명의 수지조성물의 제조에는 폴리카보네이트로는 폴리카보네이트 단일 중합체, 이의 공중합체, 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

또한, 본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 폴리카보네이트는 에스테르전구체(precursor), 예컨대 2관능 카르복실산 존재하에 중합반응시켜 얻어진 방향족 폴리에스테르-카보네이트 수지로 일부 또는 전량 대체하는 것도 가능하다.

### (B) 그라프트 공중합체

본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 그라프트 공중합체(B)는 (B<sub>1a</sub>) 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 할로겐 또는 메틸링-치환 스티렌, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 메타크릴산 알킬 에스테르류, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 메타크릴산 에스테르류, 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부와, (B<sub>1b</sub>) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 메타크릴산 알킬 에스테르, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 메타크릴산 에스테르, 무수말레인산, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 또는 폐닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 50~5 중량부로 구성된 단량체 혼합물(B<sub>1</sub>) 5~95 중량부와, 유리전이온도가 -10°C 이하이며, 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 스티렌/부타디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 단량체 삼원공중합체(EPDM) 고무, 폴리오가노실록산/폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무 복합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 중합체(B<sub>2</sub>) 95~5 중량부를 그라프트 중합하여 얻은 것이다.

상기의 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 메타크릴산 알킬 에스테르류 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 아크릴산 알킬 에스테르류는 각각 메타크릴산 또는 아크릴산의 에스테르류로서 1~8개의 탄소원자를 포함하는 모노하이드릴 알코올이다. 이들의 구체예로서는 메타크릴산 메틸에스테르, 메타크릴산 에틸에스테르 또는 메타크릴산 프로필에스테르를 들 수 있고, 이들 중, 메타크릴산 메틸에스테르가 특히 바람직하다.

그라프트 공중합체(B)의 바람직한 예로서는 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 또는 스티렌/부타디엔 고무에 스티렌, 아크릴로니트릴 및 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 단량체를 단독 또는 혼합물의 형태로 그라프트 공중합한 것을 들 수 있다. 더욱 바람직한 그라프트 공중합체(B)는 ABS 공중합체이다.

상기 고무(B<sub>2</sub>)의 입경은 충격강도 및 성형표면을 향상시키기 위하여 0.05~4μm인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

상기의 그라프트 공중합체를 제조하는 방법은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 이미 잘 알려져 있는 것으로서, 유화중합, 혼탁중합, 용액중합, 또는 괴상중합법 중 어느 것이나 사용될 수 있고, 바람직한 제조방법으로는 고무질 중합체의 존재하에 상기의 방향족 비닐계 단량체를 투입하여 중합 개시제를 사용하여 유화 중합 또는 괴상중합시키는 것이다.

### (C) 비닐계 공중합체

본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 비닐계 공중합체(C)로는 (C<sub>1</sub>) 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 링-치환 스티렌, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 메타크릴산 알킬 에스테르류, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 메타크릴산 에스테르류, 또는 이들의 혼합물 50~95 중량부와 (C<sub>2</sub>) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 메타크릴산 알킬 에스테르류, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬 또는 폐닐 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 혼합물 50~5 중량부를 공중합하여 얻은 비닐계 공중합체 또는 이들 공중합체의 혼합물을 들 수 있다.

상기의 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 메타크릴산 알킬 에스테르류 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 아크릴산 알킬 에스테르류는 각각 메타크릴산 또는 아크릴산의 에스테르류로서 1~8개의 탄소원자를 갖는 모노하이드릴 알코올이다. 이들의 구체예로서는 메타크릴산 메틸에스테르, 메타크릴산 에틸에스테르 또는 메타크릴산 프로필에스테르를 들 수 있으며, 이들 중, 메타크릴산 메틸에스테르가 특히 바람직하다.

본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 열가소성 비닐계 공중합체(C)는 그라프트 공중합체(B)의 제조시에 부산물로서 생성될 수가 있으며, 특히 적은 양의 고무질 중합체에 과량의 비닐계 단량체를 그라프트시키는 경우, 더욱 많이 발생한다. 본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 공중합체(C)의 함량은 그라프트 공중합체(B)의 부산물을 포함하지 않는다.

본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 공중합체(C)는 열가소성 수지로서, 고무를 포함하지 않는다.

바람직한 공중합체(C)로서는 메타크릴산 메틸에스테르와 (메타)아크릴산 메틸에스테르를 이용하여 유화중합, 혼탁중합, 용액중합, 또는 괴상중합으로 제조된 것을 들 수 있다.

다른 바람직한 공중합체(C)로서는 스티렌과 아크릴로니트릴 그리고 선택적으로 메타크릴산 메틸에스테르의 단량체 혼합물,  $\alpha$ -메틸스티렌과 아크릴로니트릴 그리고 선택적으로 메타크릴산 메틸에스테르의 단량체 혼합물, 또는 스티렌이나  $\alpha$ -메틸스티렌과 아크릴로니트릴 그리고 선택적으로 메타크릴산 메틸에스테르의 단량체 혼합물로부터 제조된 것을 들 수 있다. 구성성분(C)인 스티렌/아크릴로니트릴 공중합체는 유화중합, 혼탁중합, 용액중합, 또는 괴상중합으로 제조될 수 있으며, 중량평균분자량이 15,000~200,000인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

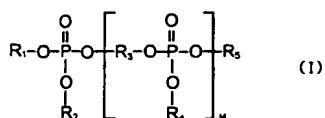
본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 또 다른 바람직한 공중합체(C)는 스티렌과 무수말레인산의 공중합체로서, 연속괴상중합법 및 용액중합법을 이용하여 제조할 수 있다. 두 단량체 성분의 조성비는 넓은 범위에서 변화될 수 있으며, 바람직하기로는 무수말레인산의 함량이 5~25 중량인 것이 바람직하다. 공중합체 (C)인 스티렌/무수말레인산 공중합체의 분자량 역시 넓은 범위의 것이 사용될 수 있으나, 중량평균 분자량 60,000~200,000 및 고유점도 0.3~0.9인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 비닐계 공중합체(C)의 제조에 사용되는 스티렌 단량체는  $p$ -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 2,4-디메틸스티렌 및  $\alpha$ -메틸스티렌과 같은 다른 치환된 스티렌계 단량체로 대체하여 사용할 수 있다.

상기에서 설명한 본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 비닐계 공중합체 (C)는 단독 또는 이들의 2종 이상의 혼합물 형태로도 사용된다.

#### (D) 인산 에스테르 화합물

본 발명에 사용된 인산 에스테르 화합물은 하기의 일반식(I)의 구조를 갖는 인산 에스테르 화합물 단독 또는 이들의 혼합물이다.



상기식(I)에서,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ 는 각각  $\text{C}_6-\text{C}_{20}$  아릴 또는 알킬치환된  $\text{C}_6-\text{C}_{20}$  아릴기이고,  $\text{R}_3$ 는  $\text{C}_5-\text{C}_8$ 의 시클로알킬렌기이며,  $\text{M}$ 은 0, 1, 2, 3, 4 또는 5의 값을 나타내며, 혼합물의 경우 이들의 산술 평균이 0.1에서 5인 값을 갖는다.

바람직한  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_4$ , 및  $\text{R}_5$ 는 페닐기이거나 또는  $t$ -부틸, 이소프로필, 이소부틸, 이소아밀,  $t$ -아밀 등의 알킬기가 치환된 페닐기이다.

$R_3$ 에 사용될 수 있는 사이클로알킬렌디올류의 예에는 사이클로펜탄디올, 사이클로헥산디올, 사이클로헵탄디올, 사이클로옥탄디올 등이 적당하다. 본 발명에 사용되는 인산 에스테르 난연제(D)의 제조방법은 특별히 제한되지 않으나, 일반적으로 포스포러스 옥시클로라이드( $POCl_3$ )와 사이클로알킬렌디올류의 2가 알콜 및 페놀, 크레졸등 1개의 히드록시기를 포함하는 폐닐기 또는 알킬치환 폐닐기등을 반응시켜 제조할 수 있다.

본 발명의 열가소성 수지조성물의 난연제로 사용되는 인산 에스테르(D)의 함량은 (A), (B), 및 (C)의 혼합물 100 중량부에 대하여 0.5~30 중량부를 사용하는 것이 바람직하다.

#### (E) 불소화 폴리올레핀계 수지

불소화 폴리올레핀계 수지는 종래의 이용가능한 수지로서 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌/비닐리덴플루오로라이드 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체 및 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체 등을 들 수 있다. 이들은 서로 독립적으로 사용될 수도 있고, 서로 다른 2종 이상이 병용될 수도 있다.

불소화 폴리올레핀계 수지는 본 발명의 다른 구성성분 수지와 함께 혼합하여 압출시킬 때, 수지내에서 섬유상 망상구조(fibrillar network)를 형성하여 연소시에 수지의 흐름점도를 저하시키고 수축율을 증가시켜서 수지의 적하 현상을 방지한다.

본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 불소화 폴리올레핀 수지는 공지의 종합방법을 이용하여 제조될 수 있으며, 예를 들면 7~71 kg/cm<sup>2</sup>의 압력과 0~200°C의 온도, 바람직하기로는 20~100°C의 조건에서 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 퍼옥시디설페이트 등의 자유 라디칼 형성 촉매가 들어있는 수성 매질내에서 제조될 수 있다.

불소화 폴리올레핀계 수지는 에멀젼(emulsion) 상태 또는 분말(powder) 상태로 사용될 수 있다. 에멀젼 상태의 불소화 폴리올레핀계 수지를 사용하면 전체 수지조성물내에서의 분산성이 양호하나, 제조공정이 복잡해지는 단점이 있다. 따라서 분말상태라 하더라도 전체 수지조성물내에 적절히 분산되어 섬유상 망상구조를 형성할 수 있으면, 분말상태로 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 수지조성물의 제조에 바람직하게 사용될 수 있는 불소화 폴리올레핀계 수지로는 입자 크기가 0.05~1,000  $\mu m$ 이고, 비중이 2.0~2.3 g/cm<sup>2</sup>인 폴리테트라플루오로에틸렌이 있다.

본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 불소화 폴리올레핀 수지의 함량은 기초수지 구성성분 (A), (B), 및 (C)의 혼합물 100 중량부에 대하여 0.05~5 중량부가 적당하다.

본 발명의 열가소성 수지조성물에는 난연성 개선을 위해 상기에 설명한 유기 인화합물(D) 외에 기타 유기 인산 에스테르 화합물, 할로겐 함유 유기 화합물, 시아뉴레이트 화합물, 금속염등과 같이 일반적으로 널리 상용화된 난연제 및 난연조제를 추가로 사용할 수 있다. 사용 가능한 유기 인산 에스테르 화합물에는 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트등과 같은 인산 에스테르 단량체 화합물과 레조시놀, 히드로퀴논, 비스페놀-A등의 2가 알콜류로부터 유도된 축합 인산 에스테르등이 있다.

본 발명의 열가소성 수지조성물은 상기의 구성성분 외에도 각각의 용도에 따라 활제, 이형제, 핵제, 대전방지제, 안정제, 보강제, 무기물 첨가제 안료 또는 염료 등의 일반적인 첨가제를 포함할 수 있으며, 부가되는 무기물 첨가제는 기초수지 구성성분 (A), (B), 및 (C)의 100 중량부에 대하여 0~60 중량부, 바람직하게는 10~40 중량부의 범위내에서 사용될 수 있다.

본 발명의 수지조성물은 수지조성물을 제조하는 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 구성성분과 기타 첨가제들을 동시에 혼합한 후에, 압출기내에서 용융 압출하고 펠렛 형태로 제조할 수 있다.

본 발명의 조성물은 여러 가지 제품의 성형에 사용될 수 있으며, 특히 우수한 난연도 및 기계적 물성, 우수한 스트레스 크랙 저항성, 우수한 성형성이 요구되는 노트북 하우징과 같은 박육성형제품을 제조하는데 적합하다.

#### 실시예

이하, 후술하는 실시예 및 비교 실시예에 의하여 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

##### (A) 폴리카보네이트 수지

ASTM D1238에 따라 측정한 용융 흐름 지수(250°C, 10kg 하중)가 20 g/10min 인 비스페놀-A형의 폴리카보네이트를 사용하였다.

##### (B) 고무 변성 그라프트 공중합체

단량체 전량에 대하여 부타디엔 함량이 45중량부가 되도록 부타디엔 고무 라텍스를 투입하고, 스티렌 36 중량부, 아크릴로니트릴 14 중량부 및 탈이온수 150 중량부의 혼합물에 필요한 첨가제인 올레인산 칼륨 1.0 중량부, 큐멘히드로페옥시드 0.4 중량부, 메르캅탄계 연쇄이동제 0.3 중량부를 부가시켜 5시간 동안 75°C로 유지하면서 반응시켜 ABS 그라프트 라텍스를 제조하였다. 생성 중합체 라텍스에 1황산용액을 첨가하여 응집시킨 후, 건조하여 그라프트 공중합체 수지를 분말 상태로 제조하였다.

##### (C) 비닐계 공중합체 수지

스티렌 70 중량부, 아크릴로니트릴 30 중량부 및 탈이온수 120 중량부의 혼합물에 필요한 첨가제인 아조비스이소부티로니트릴 0.2 중량부와 트리칼슘포스페이트 0.5 중량부를 첨가하여 혼탁중합하여 SAN 공중합체 수지를 제조하였다. 이 공중합체를 수세, 탈수 및 건조시켜 분말 상태의 SAN 공중합체 수지를 얻었다.

##### (D) 인산 에스테르 화합물

(D<sub>1</sub>) 본 발명의 실시예에 사용된 사이클로알킬렌디올류로부터 유도된 인산 에스테르 화합물은 평균 M 값이 1.2 인 사이클로헥실렌 비스(디페닐포스페이트)이다.

(D<sub>2</sub>) 본 발명의 비교실시예 1에 사용된 인산 에스테르 화합물은 평균 M 값이 1.3 인 레조시놀 비스(디페닐포스페이트)이다.

(D<sub>3</sub>) 본 발명의 비교실시예 2에 사용된 모노포스페이트는 트리페닐포스페이트이다.

##### (E) 불소화 폴리올레핀계 수지

미국 Dupont사의 테프론(상품명) 7AJ를 사용하였다.

상기 구성성분들의 조성과 이에 의하여 제조된 수지조성물의 물성을 표 1에 나타내었다.

각 구성성분과 산화방지제, 열안정제를 첨가하여 통상의 혼합기에서 혼합하고 L/D=35, Φ=45mm인 이축압출기를 이용하여 압출한 후, 압출물을 펠렛 형태로 제조한 후, 사출온도 250°C에서 물성측정 및 난연도 평가를 위한 시편을 제조하였다. 이들 시편은 23°C, 상대습도 50에서 48시간 방치한 후 ASTM 규격에 따라 물성을 측정하였다.

Izod 충격 강도는 ASTM D256에 준하여 두께 3.2 mm, V-노치 시편을 이용하여 평가하였다. 열변형 온도는 ASTM D648에 준하여 18.6 kgf 하중에서 측정하였다.

난연도는 UL94 규정에 준하여 1.2 mm 두께의 시편을 이용하여 평가하였으며, 총 연소시간은 시편 5개를 평가하였을 때 1, 2차 연소시간을 모두 더한 것이다.

용융흐름지수는 ASTM D1238에 준하여 평가하였으며, 측정 조건은 220°C, 10 kg 하중에서 평가하였다.

블리딩은 40 온스 사출기를 이용하여 200 mm × 200 mm × 100 mm, 두께 3 mm의 용기를 사출하여 육안으로 사출 품의 표면을 관찰하여 평가하였다.

수지조성물의 열안정성 및 외관은 200 mm × 50 mm × 2 mm 크기의 평판을 사출하였을 때, 사출물의 표면에 나타나는 흑줄(black streak)의 발생으로 판단하였다. 사출온도는 260~300°C의 범위로 변화시켰으며, 그밖에 사출압력과 속도도 변화시키면서 평가하였다.

[표 1]

	실시예	비교실시예 1		비교실시예 2	
		구성성분	비교실시예 1	비교실시예 2	비교실시예 2
그라프트 공중합체(B)	13	13		폴리카보네이트 수지(A)	7 7 5 5
비Yd10200101 07422월계 공중합체(C)	12	12		13	
사이클로헥실렌 비스(디페닐포스페이트)(D <sub>1</sub> )	13	-		12	
레조시놀 비스(디페닐포스페이트)(D <sub>2</sub> )	-	13		-	
트리페닐포스페이트(D <sub>3</sub> )	-	-		13	
PTFE(E)	0.2	0.2	0.2	0.2	
물성	아이조드 충격강도(kgfcm/cm)	37	33	40	
	열변형 온도(°C)	81	81	74	
	난연도(UL Class)	V-0	V-1	V-0	
	용융흐름지수(g/10min)	54	49	60	
	블리딩*	X	X	0	
	외관(흑줄)**	X	0	X	

블리딩 X: 블리딩 없음, O: 블리딩 발생.

외관\*\* X: 흑줄발생 없음, O: 흑줄 자주 발생.

표 1에서 볼 수 있듯이, 실시예에서와 같이 사이클로알킬렌디올류로부터 유도된 인산에스테르 화합물을 난연제로 사용하는 경우에는 우수한 난연도 및 유동성을 가지면서, 비교실시예와 달리 사출 성형시 블리딩 현상이 없고, 흑줄 발생이 없음을 알 수 있다.

#### 발명의 효과

본 발명에 따른 난연성 열가소성 수지조성물은 난연성 및 충격 강도 등의 물성이 우수하고, 사출 성형시 작업성이 우수하면서도 블리딩 현상 및 흑줄 발생이 없어 노트북 하우징과 같은 박육 성형 제품을 제조하는데 유용하다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

(57) 청구의 범위

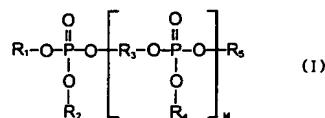
청구항 1.

(A) 열가소성 폴리카보네이트 수지 45~99 중량부;

(B) 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 할로겐 또는 메틸 링-치환 스티렌,  $C_1-C_8$  메타크릴산 알킬 에스테르류,  $C_1-C_8$  메타크릴산 에스테르류 또는 이들의 혼합물( $B_{1a}$ ) 50~95 중량부, 및 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴,  $C_1-C_8$  메타크릴산 알킬에스테르류,  $C_1-C_8$  메타크릴산 에스테르류, 무수 말레인산,  $C_1-C_4$  알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드, 또는 이들의 혼합물( $B_{1b}$ ) 5~50 중량부로 구성된 단량체 혼합물( $B_1$ ) 5~95 중량부를 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 스티렌/부타디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원공 중합체(EPDM), 또는 폴리오가노실록산/폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무 복합체와 같은 유리 전이온도가 -10°C 이하인 고무, 또는 이들의 혼합물( $B_2$ )로부터 선택된 중합체 95~5 중량부에 그라프트 중합하여 얻은 그라프트 공중합체 1~50 중량부;

(C) 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 링-치환 스티렌,  $C_1-C_8$  메타크릴산 알킬 에스테르류,  $C_1-C_8$  메타크릴산 에스테르류 또는 이들의 혼합물( $C_1$ ) 50~95 중량부와 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴,  $C_1-C_8$  메타크릴산 알킬 에스테르류,  $C_1-C_8$  메타크릴산 에스테르류, 무수 말레인산,  $C_1-C_4$  알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물( $C_2$ ) 5~50 중량부를 공중합하여 얻은 비닐계 공중합체 또는 공중합체의 혼합물 0~50 중량부;

(D) (A), (B), 및 (C)의 혼합물 100 중량부에 대하여 하기의 일반식(I)으로 대표되는 인산 에스테르 화합물의 혼합물 0.5~30 중량부:



상기식에서,  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ 는 각각  $C_6-C_{20}$  아릴 또는 알킬치환된  $C_6-C_{20}$  아릴기이고,  $\text{R}_3$ 는  $C_5-C_8$ 의 시클로알킬렌기이며,  $M$ 은 0 또는 1 내지 5인 정수이며, 혼합물의 경우 평균  $M$  값은 0.1~5.0임.; 및

(E) (A), (B), 및 (C)의 혼합물 100 중량부에 대하여 불소화 폴리 올레핀 수지 0.05~5 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지조성물.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 인산 에스테르 화합물(D)의  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ 는 각각 페닐기, 또는 이소프로필, 이소부틸, t-부틸, 이소아밀, t-아밀 등의 알킬기가 치환된 페닐기이고,  $\text{R}_3$ 는 사이클로 펜탄디올, 사이클로 헥산디올, 사이클로 헵탄디올, 사이클로 옥탄디올 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물로부터 유도된 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지조성물.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 인산 에스테르 화합물(D)의 평균  $M$  값이 0.1~3.0 인 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지조성물.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 인산 에스테르 화합물(D)의 함량이 (A), (B), 및 (C)로 이루어진 혼합물 100 중량부에 대하여 10~25 중량부인 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지조성물.